

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

j1017 U.S. PRO
09/931029
08/17/01

Applicant(s): AZECHI, Syuuichi et al

Application No.:

Group:

Filed: August 17, 2001

Examiner:

For: ELECTRICALLY CONDUCTIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION #2

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

August 17, 2001
0171-0773P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-247413	08/17/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

ANDREW D. MEIKLE

Reg. No. 32,868

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/tf

AZECHI, et al

8-17-01

BSKB

(703) 205-8000

0171-0773P

1 of 6

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-247413

出 願 人

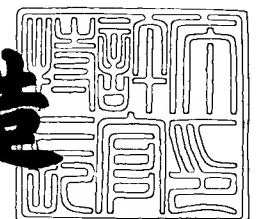
Applicant (s):

信越化学工業株式会社

2001年 3月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3015961

【書類名】 特許願

【整理番号】 12293

【提出日】 平成12年 8月17日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 畔地 秀一

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 中村 勉

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性シリコンゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1 分子中に 2 個以上の脂肪族不飽和基を有するオルガノポリシロキサン 100 重量部、
 (B) シリカ微粉末 0. 1 ~ 100 重量部、
 (C) 金属粉末又は表面に金属メッキ層を有する導電粉体 30 ~ 700 重量部、
 (D) 接着助剤 0. 1 ~ 20 重量部、
 (E) 上記 (A) 成分の硬化剤 上記 (A) 成分を硬化させ得る量
 を含有することを特徴とする接着性に優れた導電性シリコンゴム組成物。

【請求項 2】 (C) 成分の金属粉末が銀粉末である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 (C) 成分の導電粉体が、シリカ上にニッケル層を介して金属層が形成された構造を有する導電性シリカ粉体である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】 (D) 成分が、1 分子中にアルコキシ基及び／又はエポキシ基を 1 個以上含有する化合物である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 5】 (D) 成分が、1 分子中に Si H 基、エポキシ基、アルコキシ基又はアルケニロキシ基から選ばれる互いに異なる少なくとも 2 つの基を含有する有機ケイ素化合物である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 6】 (D) 成分が、1 分子中に Si H 基と芳香環及び／又はカルボニル基を有する基をそれぞれ 1 個以上有する有機ケイ素化合物である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 7】 (E) 成分の硬化剤が、有機過酸化物である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 8】 (E) 成分の硬化剤が、1 分子中に 2 個以上のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金金属系触媒とからなる付加反応系硬化剤である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の導電性シリコンゴム組成物を金属及び樹脂から選ばれる基材にプライマーなしに硬化接着することにより得られた、上記組成物の硬化物と基材とが一体化した物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気部品、移動体電気製品などの電流の接点部分や、電磁波シールド、事務機用ロール部材、静電防止部材、コネクタ類などの部分に用いられるシール材等、高導電性を必要とする分野に使用する接着性の導電性シリコンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

電気部品、移動体電気製品などの電流の接点部分や、電磁波シールドなどの部分に用いられるシール材等の高導電性を必要とする分野では、その部品を高導電性フィラーを添加したゴムにて形成することが行われている。更に、特に樹脂又は金属部との接着性が要求される場合は、接着用プライマーを接着面に塗り、ゴムを成型する工程が必要であった。

【0003】

しかし、プライマーには溶剤が含まれている場合が多いため、環境上、作業上に問題が多く、また、工程時間も長くなるという不利があった。また、低抵抗にするためには高導電性フィラーを高充填しなくてはならず、この場合、ゴム表面のフィラー面積を増加させるため、プライマー塗布だけでは十分な接着性が得られないという不具合が生じる可能性があった。

【0004】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、安定した高導電性を有し、かつ自己接着性に優れた硬化物を与える導電性シリコンゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、脂肪族不飽和基を有するオルガノポリシロキサンに、シリカ微粉末と、金属の粉末或いは無機充填剤や樹脂などの基材表面を金属メッキした導電粉末と、接着助剤を配合することにより、体積抵抗値が小さく、安定した高導電性を有し、かつ自己接着性に優れた硬化物を与え、高導電用として使用される電気製品の部品、電気の接点等に有用な導電性シリコンゴム組成物を得ることができることを知見し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 6 】

即ち、本発明は、

(A) 1 分子中に 2 個以上の脂肪族不飽和基を有するオルガノポリシロキサン
1 0 0 重量部、

(B) シリカ微粉末 0. 1 ~ 1 0 0 重量部、

(C) 金属粉末又は表面に金属メッキ層を有する導電粉体
3 0 ~ 7 0 0 重量部、

(D) 接着助剤 0. 1 ~ 2 0 重量部、

(E) 上記 (A) 成分の硬化剤 上記 (A) 成分を硬化させ得る量

を含有することを特徴とする接着性に優れた導電性シリコンゴム組成物を提供する。また、本発明は、この組成物を金属及び樹脂から選ばれる基材にプライマーなしに硬化接着することにより得られた、上記組成物の硬化物と基材とが一体化した物品を提供する。

【 0 0 0 7 】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の導電性シリコンゴム組成物の (A) 成分は、1 分子中に 2 個以上の脂肪族不飽和基、特にアルケニル基を有するもので、下記平均組成式 (1) で示されるものが好ましい。



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 12 の非置換又は置換の 1 価炭化水素基であるが、 R^1 の 0. 001 ~ 20 モル% はアルケニル基である。a は 1. 5 ~ 2. 8 の正数である。)

【0008】

上記式(1)のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンにおいて、 R^1 は、好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8の非置換又は置換の1価炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、クロロメチル基、ブromoエチル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基、シアノエチル基等のハロゲン置換、シアノ基置換炭化水素基などが挙げられる。

【0009】

なお、各置換基はそれぞれ異なっても同一でもよいが、アルケニル基の含有量は、 R^1 の0.001～20モル%であり、特に0.01～10モル%であることが好ましく、また、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有していることが必要である。なおまた、 R^1 は上記のいずれでもよいが、アルケニル基としてはビニル基、他の置換基としてはメチル基、フェニル基がより好ましい。また、 a は1.5～2.8、好ましくは1.8～2.9の範囲の正数である。

【0010】

上記式(1)のオルガノポリシロキサンは、その分子構造が直鎖状であっても、或いは $R^1SiO_{3/2}$ 単位や $SiO_{4/2}$ 単位を含んだ分岐状であってもよいが、主鎖部分が基本的に $R^1_2SiO_{2/2}$ のジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端が $R^1_3SiO_{1/2}$ のトリオルガノシロキシ単位で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが好ましい。この場合、特に分子鎖両末端は、トリビニルシリル基、ジビニルメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基であるものが好ましい。

【0011】

なお、分子中のアルケニル基は分子鎖末端或いは分子鎖途中のケイ素原子のいずれに結合したものであっても、また両方に結合したものであってもよいが、硬化性、硬化物の物性等の点から、少なくとも分子鎖両末端のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するものであることが好ましい。

【0012】

更に、上記オルガノポリシロキサン平均重合度は、組成物を液状とする場合は100～3,000、特に200～2,000、ミラブルタイプとする場合は3,000～100,000、特に4,000～20,000とすることが好ましい。

【0013】

上記アルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、公知の方法によって製造することができ、具体的にはオルガノポリシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリ又は酸触媒の存在下に平衡反応を行うことにより得ることができる。

【0014】

次に、(B)成分のシリカ微粉末としては、その種類に特に限定はなく、従来のシリコーンゴム組成物に使用されているものを使用できる（但し、表面が金属メッキされたものは除く）。このようなシリカ微粉末としては、例えばBET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカや、平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $0.1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の粉碎石英、珪藻土などが好適に使用される。なお、これらのシリカ微粉末はそのまま用いてもよいが、ヘキサメチルジシラザン等のシラザン類、トリメチルクロロシラン等のシラン類、ポリメチルシロキサン等の有機ケイ素化合物で表面処理し、疎水性シリカ微粉末として用いてもよいし、配合時に疎水化処理してもよい。

【0015】

(B)成分の配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100部（重量部、以下同じ）に対して1～100部、好ましくは2～50部であり、1部未満では機械的強度が不十分となり、100部を超えると(C)成分の導電性フィラ

一の充填が困難となり、作業性が悪くなる。

【0016】

次に、(C)成分の金属粉末及び表面に金属メッキ層を有する導電粉体（導電性金属メッキ粉末）は、本発明の導電性シリコーンゴム組成物に導電性を与えるものである。

【0017】

金属粉末の粒径は特に限定されないが、好ましくは平均粒径が0.05～100 μ m、特に0.1～100 μ mの範囲がよい。

【0018】

なお、金属粉末の形状は特に限定されず、例えば、粒状、樹枝状、フレーク状、不定形状であり、またこれらの形状を有する金属粉末の混合物であってもよいが、低抵抗のシリコーンゴムを形成するためには完全に独立した分散ではなく、金属の粉末が部分的に連結していることが望ましい。

【0019】

本発明で使用する金属粉末としては、銀粉末、金粉末、ニッケル粉末等が例示され、特に銀粉末が好ましい。

【0020】

銀粉末は、特に限定されるものではなく、例えば電解法、粉碎法、熱処理法、アトマイズ法、化学的製法などで製造された粉末が挙げられる。

【0021】

なお、粉碎法による銀粉末の場合、銀粉末を粉碎する装置は特に限定されず、例えば、スタンプミル、ボールミル、振動ミル、ハンマーミル、圧延ローラ、乳鉢等の公知の装置が挙げられる。また、還元銀、アトマイズ銀、電解銀又はこれら2種以上の混合物からなる銀粉末を圧延する条件は特に限定されず、使用する銀粉末の粒径や形状により選択する必要がある。

【0022】

次に、導電性金属メッキ粉末について説明する。

導電性金属メッキ粉末は、無機充填剤や有機樹脂粉末を金属メッキしたものであり、シリカ粉末、ガラスビーズ、フェノール樹脂粉末、（メタ）アクリル系樹

脂粉末等を金メッキや銀メッキしたものが例示され、金属メッキシリカ粉末が好ましい。金属メッキシリカ粉末は、シリカの表面が金属メッキにより被覆されたもので、メッキする金属としては、金、銀、ニッケル等が例示され、金、ニッケルが特に好ましい。

【 0 0 2 3 】

また、金属メッキシリカ粉末の比表面積は、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が望ましい。比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、シリコーンゴム組成物に添加する際に分散性が悪くなるおそれがある。

【 0 0 2 4 】

金属メッキシリカ粉末は、シリカ上にニッケル層を介して金層が形成された構造を有するものが特に好ましい。この場合、金属とシリカの密着性を向上させるために、シリカとニッケルの間にケイ素系化合物を介在したシリカーケイ素系化合物－ニッケル－金の4層構造を有するものが特に好ましい。ケイ素系化合物としては KBM-603、KBM-903、KBE-603、KBE-903（信越化学工業（株）製商品名）等のカーボンファンクショナル（CF）シランモノマーや還元性を有するケイ素系高分子化合物が好適に用いられる。

【 0 0 2 5 】

この金属メッキシリカ粉末の製造方法は、特に限定するものではないが、一例として下記に示す工程にて製造することができる。

（1）シリカ粉体をケイ素系化合物、好ましくは還元性を有するケイ素系化合物で処理し、シリカの表面に該ケイ素系化合物の層を形成する第1工程。

（2）第1工程で得られた粉体を標準酸化還元電位 0.54 V 以上の金属からなる金属塩を含む溶液で処理し、上記シリカ表面のケイ素系化合物層上に該金属コロイドを析出させる第2工程。

（3）上記金属コロイドを触媒として無電解ニッケルメッキを行い、上記ケイ素系化合物層表面に金属ニッケル層を形成する第3工程。

（4）更に金メッキを行い、上記金属ニッケル層上に金層を形成する第4工程。

【 0 0 2 6 】

本発明の金属メッキシリカ粉末において、原料シリカは、二酸化ケイ素で構成

される粉体で、高い耐熱性をもっている。形状は、粉末状、繊維状、フレーク状等、特に制限されないが、メッキする金属（ニッケル、金）の使用量を最少にし、シリコンゴム組成物に高充填するためには、同一粒径では最も比表面積の低くなる球状が望ましい。このようなシリカは、クロルシランを燃焼させたり、アルコキシシランを加水分解したり、ガス化した金属ケイ素を酸化したり、石英粉末を溶融したりして容易に得ることができる。比表面積を低くするためには、内部に表面に繋がる空洞をもたないものが望ましく、溶融石英が好適に用いられる。シリカ粉末の平均粒径は $0.01 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、より望ましくは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。 $0.01 \mu\text{m}$ より小さいと、比表面積が高くなるため、メッキ金属の量が多くなり、高価となる。また、 $1,000 \mu\text{m}$ より大きいと、シリコンゴム組成物等に混合しにくくなる場合がある。

【0027】

本発明に係る金属メッキシリカ粉末を製造する場合、上記シリカ粉体を還元性を有するケイ素系化合物で処理し、シリカ表面に該ケイ素系化合物の層を形成することが好ましい。

【0028】

ここで、還元作用を持つケイ素系化合物としては、上記CFシランモノマーのほか、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合或いは SiH 結合を有するポリシラン、ポリカルボシラン、ポリシロキサン、ポリシラザンを使用することができ、中でもポリシラン或いはケイ素原子に直接結合した水素原子を有するポリシロキサンが好適に用いられる。

【0029】

このうち、ポリシランとしては、主鎖に $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を持つ下記一般式（2）で表される高分子化合物が挙げられる。



【0030】

上記式（2）中、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素原子、置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、 R^2 と R^3 とは互いに同一であっても異なってもよいが、上記1価炭化水素基としては、脂肪族、脂環式又は芳香族1価炭化水素基が用いら

れる。脂肪族又は脂環式 1 価炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 1 2、特に 1 ~ 6 のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。また、芳香族 1 価炭化水素基としては、炭素数 6 ~ 1 4、特に 6 ~ 1 0 のものが好適であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基等が挙げられる。なお、置換 1 価炭化水素基としては、上記に例示した非置換の 1 価炭化水素基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アミノアルキル基などで置換したもの、例えばモノフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、m-ジメチルアミノフェニル基等が挙げられる。

【0031】

Xは、 R^2 と同様の基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子又は窒素原子であり、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の好ましくは炭素数 1 ~ 4 のもの、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。Xとしては、これらの中でも通常メトキシ基、エトキシ基が好適に用いられる。

【0032】

mは0、 $1 \leq m \leq 1$ 、好ましくは $0.5 \leq m \leq 1$ 、nは0、 $1 \leq n \leq 1$ 、好ましくは $0.5 \leq n \leq 1$ 、pは $0 \leq p \leq 0.5$ 、好ましくは $0 \leq p \leq 0.2$ であり、かつ $1 \leq m + n + p \leq 2.5$ 、好ましくは $1.5 \leq m + n + p \leq 2$ を満足する数であり、qは $2 \leq q \leq 100$ 、000、好ましくは $10 \leq q \leq 100$ の範囲の整数である。

【0033】

また、ケイ素原子に直接結合した水素原子 (SiH基) を有するケイ素系化合物は、ケイ素原子に直接結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであれば特に制限されないが、側鎖にSiH基、主鎖にSi-O-Si結合を持つ下記一般式(3)で表されるポリシロキサンが好適に用いられる。



【0034】

上記式中、 R^4 、 R^5 はそれぞれ水素原子、置換もしくは非置換の1価炭化水素基、アルコキシ基又はハロゲン原子であり、 R^4 と R^5 とは互いに同一であっても異なってもよいが、上記1価炭化水素基としては、脂肪族、脂環式又は芳香族1価炭化水素基が用いられる。脂肪族又は脂環式1価炭化水素基としては、炭素数1~12、特に1~6のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。芳香族1価炭化水素基としては、炭素数6~14、特に6~10のものが好適であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基等が挙げられる。なお、置換の脂肪族、脂環式又は芳香族の1価炭化水素基としては、上記に例示した非置換の1価炭化水素基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アミノアルキル基などで置換したもの、例えばモノフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、*m*-ジメチルアミノフェニル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数1~4のものが好適であり、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、通常メトキシ基、エトキシ基が好適に用いられる。

【0035】

r は0.1 $\leq r \leq 1$ 、好ましくは0.5 $\leq r \leq 1$ 、 s は0.1 $\leq s \leq 1$ 、好ましくは0.5 $\leq s \leq 1$ 、 t は0.01 $\leq t \leq 1$ 、好ましくは0.1 $\leq t \leq 1$ であり、かつ2 $\leq r+s+t \leq 2.5$ 、好ましくは2 $\leq r+s+t \leq 2.2$ を満足する数である。 u は1 $\leq u \leq 1.5$ である。 v は2 $\leq v \leq 100$ 、000、好ましくは10 $\leq v \leq 10$ 、000の範囲の整数である。

【0036】

シリカ表面にケイ素系化合物の層を形成する工程(第1工程)は、具体的には、ケイ素系化合物を有機溶剤に溶解させ、この中にシリカ粉体を投入混合した後、有機溶剤を除くことで、シリカの表面にケイ素系化合物の層を形成することによって行うことができる。

【0037】

この工程において、ケイ素系化合物を溶解させる有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶剤、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の非プロトン性極性溶媒や、ニトロメタン、アセトニトリル等が好適に用いられる。

【0038】

ケイ素系化合物含有溶液の濃度は、0.01～30%（重量%、以下同様）、好ましくは1～10%が好適であり、濃度が0.01%未満では大量の溶剤を使用することになるのでコストが上昇し、30%を超えるような濃度ではケイ素系化合物を粉体表面全面に十分形成できない場合がある。

【0039】

シリカ粉体を有機溶剤に溶解したケイ素系化合物で処理する方法としては、ケイ素系化合物を溶剤に溶解させて希釈した状態でシリカ粉体と混合し、このスラリーを容器内で攪拌羽根を回転させ分散接触させる攪拌式、気流中にこのスラリーを分散させ瞬時に乾燥させる噴霧式などが好適に採用できる。

【0040】

上記処理工程では、温度を上げたり減圧にすることにより、有機溶媒を留去するが、通常は溶媒の沸点以上の温度、具体的には1～100 mmHgという減圧下で40～200℃程度の温度で攪拌しながら乾燥することが効果的である。

【0041】

処理後は、しばらく乾燥雰囲気下、或いは減圧下で40～200℃程度の温度で静置することで、溶剤が効果的に留去して処理粉体が乾燥し、ケイ素系化合物処理シリカ粉体を製造できる。

【0042】

ケイ素系化合物層の厚さは、好ましくは0.001～1 μm 、特に好ましくは0.01～0.1 μm である。0.001 μm より薄いと、シリカを完全に覆うことができなくなるため、メッキが起こらない部分ができるおそれがある。また、厚すぎると、ケイ素系化合物の量が多くなって高価となる場合がある。

【0043】

なお、上記シリカ粉体は、ケイ素系化合物処理により疎水性となる。このため、金属塩を溶解させる溶媒との親和性が低下し、液中に分散しないため、金属塩還元反応の効率が低下することがある。このことによって起こる金属塩還元反応の効率の低下は、界面活性剤を添加して向上させることができる。界面活性剤としては、発泡を起こさず表面張力のみを下げるものが望ましく、サーフィノール 104, 420, 504 (日信化学工業(株)製)等の非イオン界面活性剤を好適に用いることができる。

【0044】

次に、第2工程は、上記第1工程で得られたシリカ表面にケイ素系化合物層が形成された粉体を標準酸化還元電位 0.54 V 以上の金属からなる金属塩を含む溶液で処理し、ケイ素系化合物層上に該金属コロイドを析出させる工程である。これは、ケイ素系化合物処理粉体の表面を金属塩を含む溶液と接触させるもので、この処理では、ケイ素系化合物の還元作用により、金属コロイドがケイ素系化合物の被膜表面に形成され、金属被膜が形成されるものである。

【0045】

ここで、標準酸化還元電位 0.54 V 以上の金属の塩として、より具体的には、金(標準酸化還元電位 1.50 V)、パラジウム(標準酸化還元電位 0.99 V)、銀(標準酸化還元電位 0.80 V)等の塩が好適に用いられる。なお、標準酸化還元電位が 0.54 V より低い銅(標準酸化還元電位 0.34 V)、ニッケル(標準酸化還元電位 0.25 V)等の塩では、ケイ素系化合物で還元し難い。

【0046】

金塩としては、 Au^+ 又は Au^{3+} を含んでなるもので、具体的には、 $NaAuCl_4$ 、 $NaAu(CN)_2$ 、 $NaAu(CN)_4$ 等が例示される。パラジウム塩としては、 Pd^{2+} を含んでなるもので、通常 $Pd-Z_2$ の形で表すことができる。Z は、Cl、Br、I 等のハロゲン、アセテート、トリフルオロアセテート、アセチルアセトネート、カーボネート、パークロレート、ナイトレート、スルフェート、オキサイド等の塩である。具体的には、 $PdCl_2$ 、 $PdBr_2$ 、 PdI

2、 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 PdSO_4 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 PdO 等が例示される。銀塩としては、溶剤に溶解し、 Ag^+ を生成させ得るもので、通常 Ag-Z （Zはパークロレート、ボレート、ホスフェート、スルフォネート等の塩とすることができる）の形で表すことができる。具体的には、 AgBF_4 、 AgClO_4 、 AgPF_6 、 AgBPh_4 、 $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 AgNO_3 等が例示される。

【0047】

ここで、金属塩を溶解させる溶媒としては、水や、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の非プロトン性極性溶媒などが挙げられ、中でも水が好適に用いられる。

【0048】

金属塩の濃度は、塩を溶解させる溶媒によって異なるが、0.01%～塩の飽和溶液までが好ましい。濃度が0.01%未満では、メッキ触媒の効果が十分でない場合があり、飽和溶液を超えると、固体塩の析出がある場合がある。なお、溶媒が水の場合は、金属塩の濃度が0.01～20%、特に0.1～5%の範囲であることが好ましい。上記ケイ素系化合物処理粉体を室温～70℃の温度で0.1～120分、より好ましくは1～15分程度、金属塩溶液に浸漬すればよい。これにより、金属コロイド処理粉体が製造できる。

【0049】

なお、この第2工程は、まずケイ素系化合物処理粉体を水で希釈した界面活性剤と接触させ、次いで上記金属塩を含む溶液と接触させることが好ましく、これによりシリカ表面が第1工程のケイ素系化合物処理により疎水性となることで、金属塩を溶解させる溶媒との親和性が低下し、液中に分散し難くなって金属塩還元反応の効率が低下するのを防止することができ、ケイ素系化合物処理粉体を金属塩を含む溶液に短時間で簡単に分散させることができる。

【0050】

ここで、界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤を用いることができる。

【0051】

陰イオン界面活性剤としては、スルホン酸塩系、硫酸エステル塩系、カルボン酸塩系、リン酸エステル塩系を用いることができる。また、陽イオン界面活性剤としては、アンモニウム塩系、アルキルアミン塩系、ピリジニウム塩系を用いることができる。両イオン界面活性剤としては、ベタイン系、アミノカルボン酸系、アミノオキシド系、非イオン界面活性剤としては、エーテル系、エステル系、シリコン系を用いることができる。

【0052】

より具体的に陰イオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルフォコハク酸エステル、ポリオキシエチレン硫酸アルキル塩、アルキルリン酸エステル、長鎖脂肪酸セッケン等を用いることができる。また、陽イオン界面活性剤としては、塩化アルキルトリメチルアンモニウム塩、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム塩、塩化アルキルピリジニウム塩等を用いることができる。両イオン界面活性剤としては、ベタイン系スルホン酸塩、ベタイン系アミノカルボン酸アミン塩を用いることができる。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン等を用いることができる。また、市販されているこのような界面活性剤を混合した水溶液、例えば商品名ママレモン（ライオン（株）製）などを利用することもできる。

【0053】

なお、必要によっては、上記したような界面活性剤を金属塩溶液100部に対して0.0001～10部、特に0.001～1部、とりわけ0.01～0.5部の範囲で使うことができる。

【0054】

また、上記金属塩処理後は、金属塩を含まない上記と同様の溶剤で処理し、粉体に担持されなかった不要な金属塩を除き、最後にこの粉体から不要な溶媒を乾燥除去することができる。乾燥は、通常0～150℃で常圧又は減圧下で行うのが好ましい。

【0055】

第3工程は、表面に上記金属コロイドが付着された粉体にこの金属コロイドを触媒として無電解ニッケルメッキを行い、上記ケイ素系化合物層表面に金属ニッケル層を形成する工程である。

【0056】

この無電解ニッケルメッキ液は、通常、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等の水溶性ニッケル金属塩、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤、酢酸ナトリウム等のpH調整剤、フェニレンジアミンや酒石酸ナトリウムカリウムのような錯化剤などを含み、市販品を用いることができる。

【0057】

無電解ニッケルメッキ法としては、常法に従い、無電解メッキ液中に粉体を投入してメッキを行うバッチ法か、水に分散させた粉体にメッキ液を滴下する滴下法を採用し得る（導電性フィラーの開発と応用 p182、技術情報協会、1994）。いずれの方法でも、メッキ速度をコントロールすることで、凝集を防ぎ密着性のよい均一な被膜を得ようとすることに変わりはないが、しかし、こうしたニッケル被覆シリカを得ることが困難な場合がある。これは、比表面積の高い粉体は、本来、メッキ反応が非常に活発になり、急激に始まりコントロールできなくなる一方、メッキの開始が雰囲気中の酸素の影響を受けてしばしば遅れるためニッケルメッキに時間がかかり、均一にメッキされた粉体が得にくいからである。

【0058】

このため、シリカのニッケルメッキを以下の方法で行うことが好ましい。即ち、ニッケルメッキ液を還元剤、pH調整剤、錯化剤などを含有した水溶液とニッケル塩水溶液に分離する。シリカは、還元剤、pH調整剤、錯化剤などを含有した水溶液に分散し、ニッケルメッキの最適な温度に保温しておく。これにニッケル塩水溶液を気体と同伴させて、シリカの分散した還元剤含有水溶液に加えることが、凝集のないニッケル被覆シリカを得るために非常に効果的であることを見出したものである。ニッケル塩水溶液は、気体により還元剤、pH調整剤、錯化剤などを含有した水溶液中で速やかに均一に分散され、粉体表面はニッケルメッキ化される。

【0059】

気体の導入は、しばしば発泡によるメッキの効率の低下をもたらすが、これは、消泡性界面活性剤を添加して防止することができる。界面活性剤としては、消泡作用をもち、表面張力を下げるものが望ましく、KS-538（信越化学工業（株）製）等のポリエーテル変性シリコン系界面活性剤を好適に用いることができる。

【0060】

無電解ニッケルメッキにおいては、メッキ液中の酸素濃度がニッケルの析出に影響を及ぼす。溶存酸素の量が多いと、メッキ触媒の核となるコロイド状パラジウムがパラジウムカチオンに酸化され、液中に溶出したり、一度析出したニッケル表面が酸化されたりして、ニッケルの析出が抑制される。逆に、溶存酸素の量が少ないと、メッキ液の安定性が低下し、シリカ以外の場所にもニッケルの析出が起こりやすくなり、微細なニッケル粉の生成やこぶ状の析出物の生成が起こる。このため、メッキ液中の溶存酸素の量を1～20ppmの間に管理することが好ましい。20ppmを超えると、メッキ速度の低下と未メッキ部の発生が認められるおそれがあり、1ppmより少ないと、こぶ状析出物の発生が認められる場合がある。

【0061】

このために、気体は、空気のような含酸素気体とアルゴンや窒素のような不活性気体を混合して用いるのがよい。粉体のメッキにおいては、しばしばメッキの開始が遅いが、一度メッキが開始されれば反応が暴走するという現象を起こすことがあるので、これを防止するために、例えば窒素を最初に用い、ニッケルメッキ反応が開始するのを確認後、空気に切り替えるということを行うことも効果的である。メッキ温度は35～120℃、接触時間は1分～16時間が好適に用いられる。より望ましくは40～85℃で10～60分で処理される。

【0062】

第4工程は、上記無電解ニッケルメッキ後、金メッキを行って、上記ニッケル層上に金メッキ層を形成する工程である。

【0063】

この場合、金メッキ液としては、電気メッキ液でも無電解メッキ液でもよく、公知の組成のもの或いは市販品を用いることができるが、無電解金メッキ液が好ましい。金メッキ方法としては、上述した常法に従って行うことができる。このとき、ニッケルの酸化されて不動態化した表面を希酸で除き、金メッキを行うことは効果的である。メッキ温度、接触時間は、ニッケルメッキの場合と同じである。

また、メッキの最後に、不要な界面活性剤を除くため、水洗を行うとよい。

【0064】

こうして得られたシリカは、シリカーケイ素系化合物-ニッケル-金という4層構造を持つ金属メッキシリカ粉末となる。

【0065】

ニッケル層の厚さは、好ましくは0.01~10.0 μm 、特に好ましくは0.1~2.0 μm である。0.01 μm より薄いと、シリカを完全に覆い、かつ十分な硬度や強度が得られにくくなる場合がある。また、10.0 μm より厚いと、ニッケルの量が多くなり、かつ比重が高くなるため、配合時に高価となる。

【0066】

金層の厚さは、好ましくは0.001~1.0 μm 、特に好ましくは0.01~0.1 μm である。0.001 μm 未満では、抵抗率が高くなるため、配合時に十分な導電性が得られにくくなるおそれがあり、また、1.0 μm を超えると、金の量が多くなって高価となる。

【0067】

最後に、この金属メッキシリカ粉末を N_2 等の不活性気体下又は H_2 等の還元性気体存在下に200℃以上の温度で熱処理することが望ましい。処理条件は、通常200~900℃、処理時間は1分~24時間が好適に用いられる。より望ましくは250~500℃で処理時間は30分~4時間行うのがよい。これにより、粉体と金属間にあるケイ素系化合物はセラミックに変化し、より高い耐熱性と絶縁性と密着性を持つことになる。このときの雰囲気の水素のような還元系で行うことにより、金属中の酸化物を減少させ、ケイ素系化合物を安定な構造に変えることで、シリカと金属が強固に結合し、高い導電性を示す粉体を得ることがで

きる。

【0068】

なお、このように水素還元系雰囲気中で熱処理すると、ケイ素系化合物は主として炭化ケイ素のセラミックとなる。

【0069】

即ち、上記高温処理により、粉体と金属間にあるケイ素系化合物が部分的又は全部がセラミックに変化し、より高い耐熱性と絶縁性と密着性を持つことになる。

【0070】

上記金属メッキシリカ粉末は、シリコンとの親和性を有する目的で各種アルコキシシラン、チタネート系処理剤、カーボンファンクショナルシラン、シラザン類、シラノール含有低分子シロキサン等で疎水処理を施してもよい。

【0071】

また、(C)成分と併用して、従来から知られている導電性カーボンブラック、導電性亜鉛華、導電性酸化チタン等の他の導電性無機物等の導電材や、増量剤としてシリコンゴムパウダー、ベンガラ、炭酸カルシウム等の充填剤を添加してもよい。

【0072】

(C)成分の配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100部に対し30～700部であり、特に50～600部が好ましい。配合量が30部未満では求める低抵抗値が得られない場合があり、700部を超えると加工性が悪く、射出成形が不可能になる場合がある。

【0073】

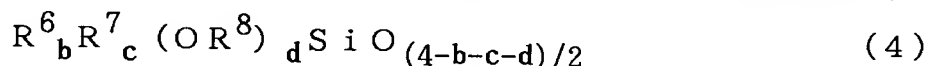
(D)成分は、本発明の組成物に接着性を付与するための成分であり、接着性を付与できるものであれば特に制限されない。接着助剤としてはシランカップリング剤やチタンカップリング剤等も使用できるが、本発明では1分子中にアルコキシ基及び／又はエポキシ基を1個以上含有する化合物、1分子中にSiH基、エポキシ基、アルコキシ基又はアルケニロキシ基から選ばれる互いに異なる2種以上の基を含有する有機ケイ素化合物、1分子中にSiH基と芳香環及び／又は

カルボニル基をそれぞれ 1 個以上有する有機ケイ素化合物が好ましい。

【 0 0 7 4 】

このようなものとしては、例えば下記 (i)、(i i)、(i i i) で示される有機ケイ素化合物が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

(i) 1 分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上、更に好ましくは 3 個以上有する下記平均組成式 (4)



(式中、 R^6 は非置換又は置換 1 価炭化水素基、 R^7 は付加反応性又は縮合反応性の官能基を有する 1 価の有機基、 R^8 は非置換又は置換 1 価炭化水素基を示し、 b , c , d は、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 < d \leq 4$ 、 $0 < b + c + d \leq 4$ を満足する数である。)

で示される有機ケイ素化合物。

(i i) 1 分子中に SiH 基を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上、より好ましくは 3 個以上含有する下記平均組成式 (5)



(式中、 R^9 は置換 1 価炭化水素基を示し、 e , f は $0 < e \leq 3$ 、 $0 < f \leq 3$ 、 $1 \leq e + f < 4$ を満足する数である。)

で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンなどの有機ケイ素化合物。

(i i i) 1 分子中に少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上、より好ましくは 3 個以上の SiH 基を有し、かつ非置換又は置換の好ましくは 2 価又は 3 価の芳香環を 1 個以上、好ましくは 1 ~ 4 個及び / 又はカルボニル基を含有する有機ケイ素化合物。

【 0 0 7 5 】

ここで、上記式 (4) において、 R^6 の非置換又は置換 1 価炭化水素基としては、脂肪族不飽和結合を除く炭素数 1 ~ 8 のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等

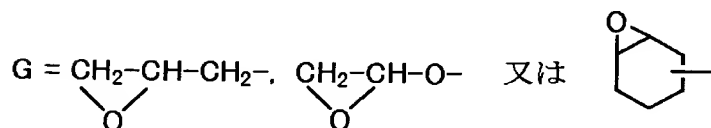
のアラルキル基などや、これらの炭化水素基の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基で置換した、クロロメチル基、ブromoエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、シアノエチル基等のハロゲン置換、シアノ基置換炭化水素などが挙げられる。

【0076】

R^7 の官能基を有する有機基としては、(メタ)アクリロキシプロピル基等の $CH_2=CR-COO(CH_2)_n-$ (Rは水素原子又はメチル基、nは1~8の整数) で示される基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基等の炭素数2~6のアルケニル基、アミノプロピル基等の $H_2N-(CH_2)_n-$ (nは1~8の整数) で示される基、メルカプトプロピル基等の $HS(CH_2)_n-$ (nは1~8の整数) で示される基、グリシジルオキシプロピル基等の $G-(CH_2)_n-$ (nは1~8の整数、ただし、Gは下記式で示されるエポキシ含有基である) などの付加反応性、縮合反応性の官能基を有する1価の基である。

【0077】

【化1】



【0078】

R^8 の非置換又は置換1価炭化水素基としては、炭素数1~8のものが好ましく、 R^1 と同様な基が挙げられるが、アルキル基、アルコキシ置換アルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、メトキシエチル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシメチル基等を挙げることができる。

【0079】

b, c, dは、 $0 \leq b \leq 3$ 、好ましくは $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、好ましくは $0 < c \leq 2$ 、 $0 < d \leq 4$ 、好ましくは $1 \leq d < 4$ 、より好ましくは $2 \leq d \leq 3$ 、 $0 < b + c + d \leq 4$ 、好ましくは $1 \leq b + c + d \leq 3$ を満足する数である。

【0080】

即ち、この成分は、テトラアルコキシシラン等のテトラ（オルガノオキシ）シラン、オルガノトリアルコキシシラン等のオルガノトリ（オルガノオキシ）シラン、ジオルガノジアルコキシシラン等のジオルガノジ（オルガノオキシ）シラン、並びにこれらシラン化合物の部分加水分解縮合物として、ケイ素原子を2個乃至数個有するオルガノアルコキシシロキサン、ケイ素原子を2個乃至数個有するアルコキシシロキサン等のオルガノオキシ基含有シロキサンに分類される。オルガノアルコキシシロキサン、アルコキシシロキサン等のオルガノオキシ基含有シロキサンとしては直鎖状、環状、分岐状及び網状のいずれの構造を有するものであってもよく、また単一重合体でも共重合体であってもよいが、通常、常温で液体のものが好ましい。

【0081】

このような上記式（4）として具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、メルカプトエチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン及びこれらのシランの1種又は2種以上の部分加水分解縮合物等が例示される。

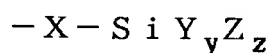
【0082】

また、上記式（5）において、 R^9 は、エポキシ基置換炭化水素基又はアルコキシ基もしくはアルケニロキシ基含有基である。

【0083】

エポキシ基置換炭化水素基としては、例えば上記式 $G-(CH_2)_n-$ で示されるアルキレン基等の2価炭化水素基を介してケイ素原子に結合した γ -グリシド

キシプロピル基、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基等のエポキシ基等が挙げられる。また、アルコキシ基もしくはアルケニロキシ基含有基において、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基等の炭素数1~4のものが挙げられ、アルケニロキシ基としては、ビニロキシ基、プロペニロキシ基、アリロキシ基等の炭素数2~8のものが挙げられる。上記アルコキシ基もしくはアルケニロキシ基含有基としては、特に



(XはCOO基、CONH基、OCONH基、CO基、酸素原子の1又は2以上を介在してもよい炭素数1~12のアルキレン基、Yはアルコキシ基又はアルケニロキシ基、Zは炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基を示し、yは1, 2又は3、zは0, 1又は2であり、 $y+z=3$ である。)

で示されるものが好ましい。具体的には γ -メチルジメトキシシリルプロピル基、 γ -ジメチルメトキシシリルプロピル基、 γ -トリメトキシシリルプロピル基、 γ -トリエトキシシリルプロピル基等が例示される。

【0084】

なお、ケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)は、分子鎖末端のケイ素原子、即ち $\equiv SiO_{1/2}$ で示される1官能性シロキサン単位のケイ素原子に結合したものであってもよいが、望ましくは分子鎖途中のケイ素原子、即ち $= SiO_{2/2}$ で示される2官能性シロキサン単位のケイ素原子に結合したものであることが好ましい。

【0085】

上記式(5)において、e, fは $0 < e \leq 3$ 、好ましくは $1 \leq e \leq 2$ 、 $0 < f \leq 3$ 、好ましくは $0, 1 \leq f \leq 1$ 、 $1 \leq e+f < 4$ 、好ましくは $1, 6 \leq e+f \leq 3$ を満足する数であり、この式(5)の有機ケイ素化合物(オルガノポリシロキサン)は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

【0086】

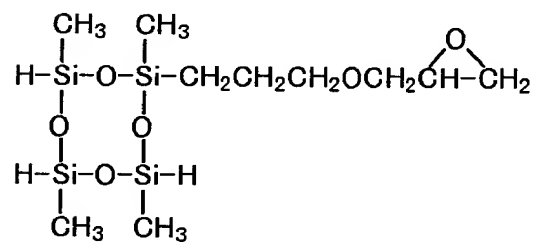
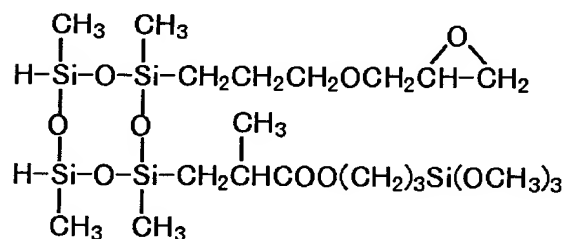
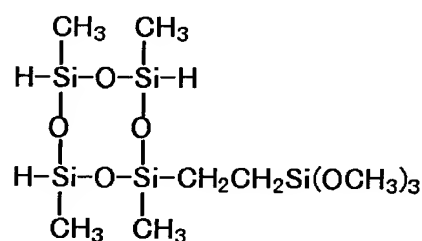
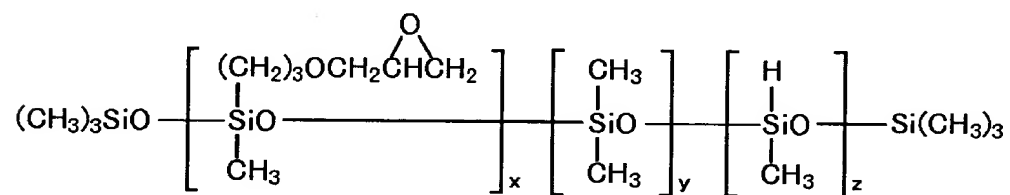
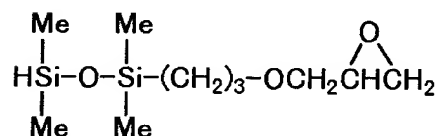
この式(5)の有機ケイ素化合物の粘度は、25℃において好ましくは1~1

， 000cp、特に好ましくは5～200cp程度である。

具体的には、下記化合物を例示することができる。

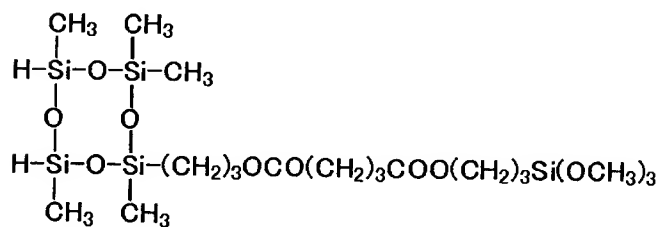
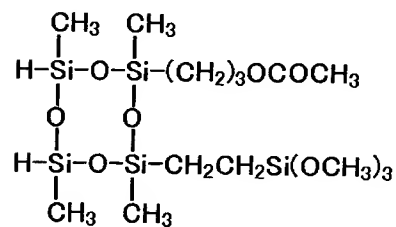
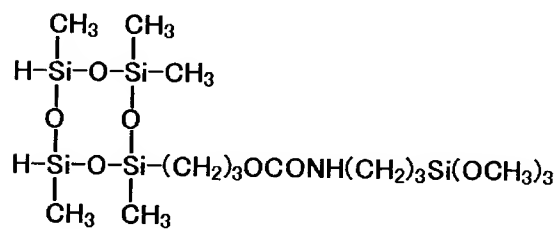
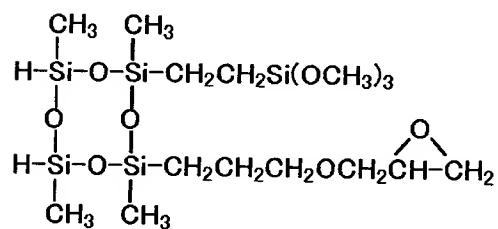
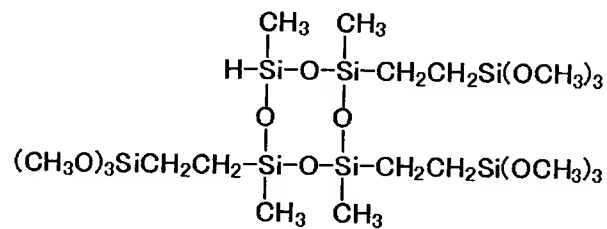
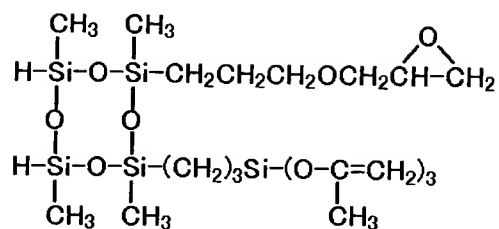
【0087】

【化2】



【0088】

【化 3】



(上記式中、 x は1～50の整数、 y は1～100の整数、 z は1～100の整数である。)

【0089】

次に、(iii)成分は、1分子中に少なくとも1個以上のSiH基を有し、かつ分子中のシロキサン骨格を形成するケイ素原子に結合した1～3価の基として、フェニレン骨格等の非置換又は置換の好ましくは2価又は3価の芳香環を1個以上、好ましくは1～4個有する及び／又はカルボニル基を有する有機ケイ素化合物である。

【0090】

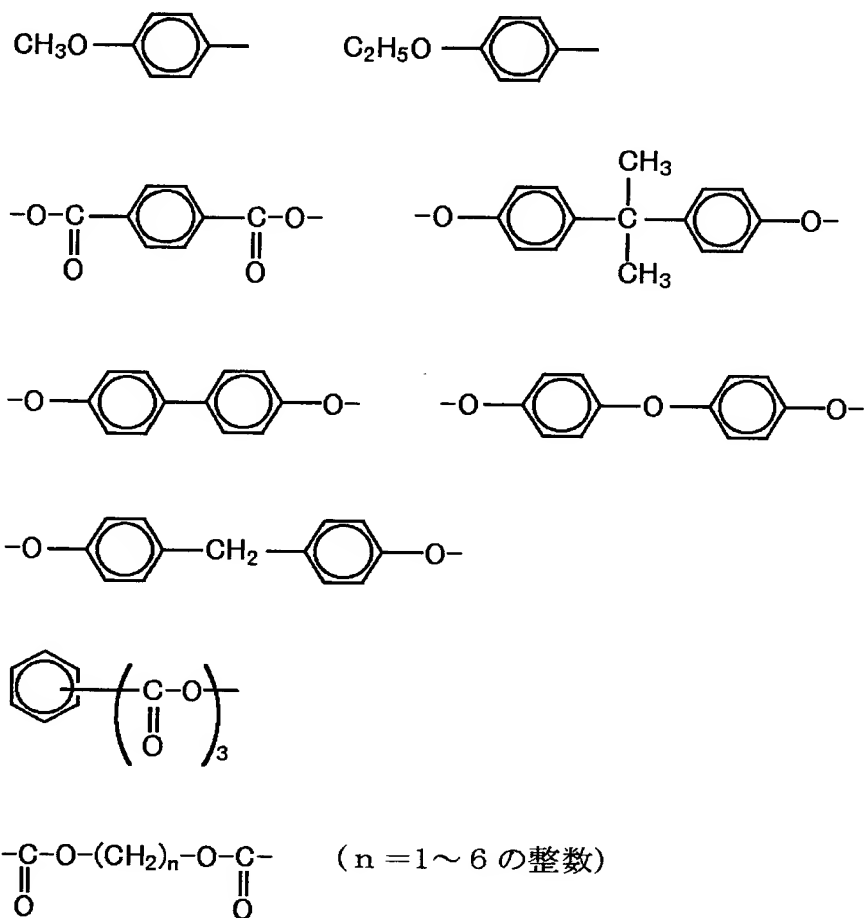
なお、芳香環を有する1～3価の基としては、エステル構造(—COO—)、エーテル酸素(—O—)を含有するものであってもよい。

【0091】

この2価又は3価の芳香環を有する又はカルボニル基を有する1～3価の基としては、例えば下記の部分構造をもったものが挙げられる。

【0092】

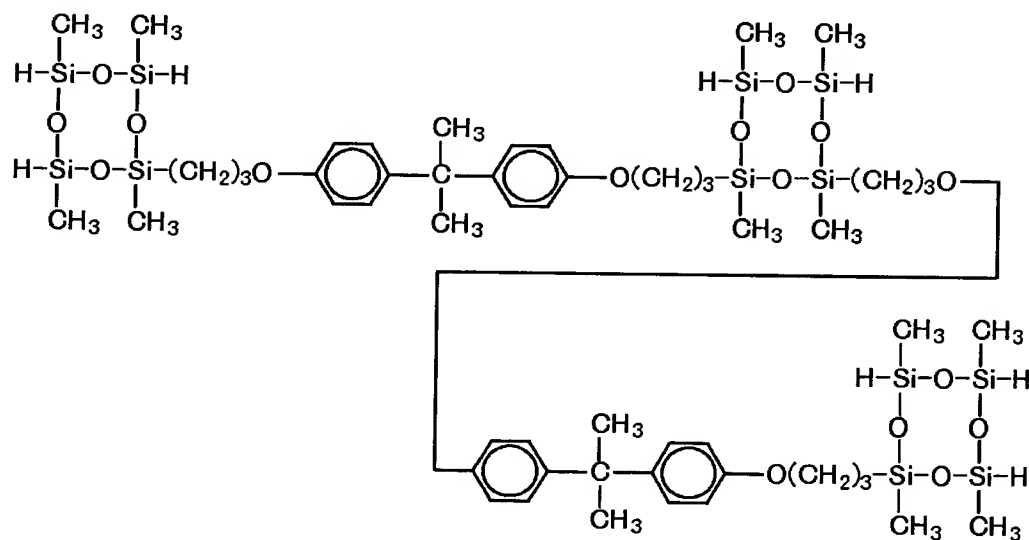
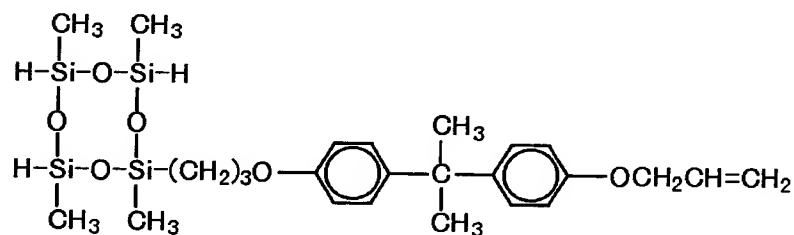
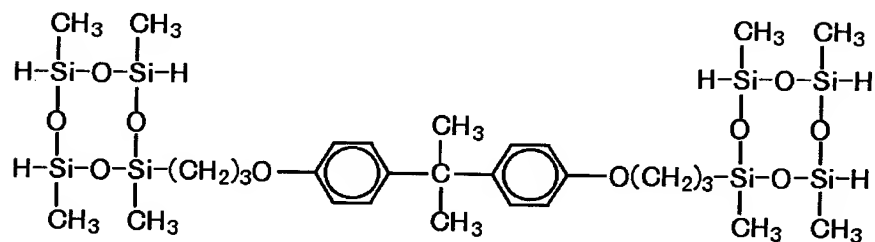
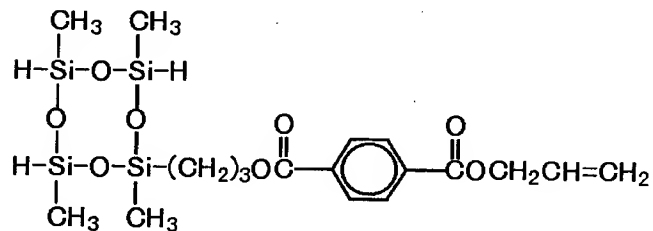
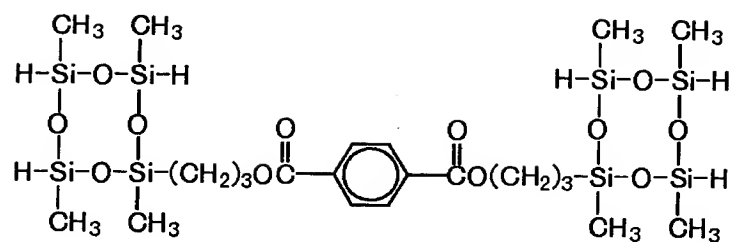
【化 4】



【0093】

具体的には、下記化合物を例示することができる。

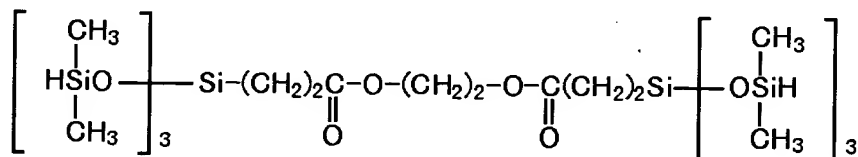
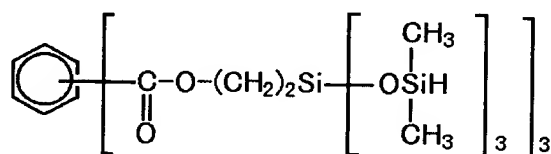
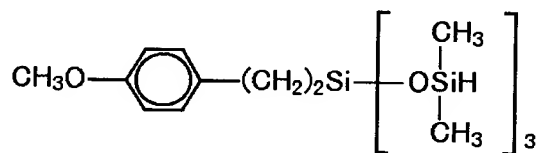
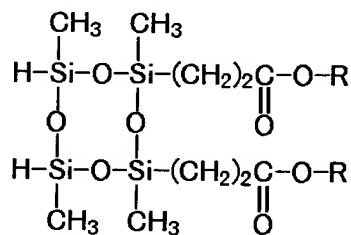
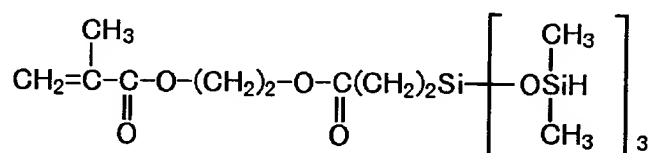
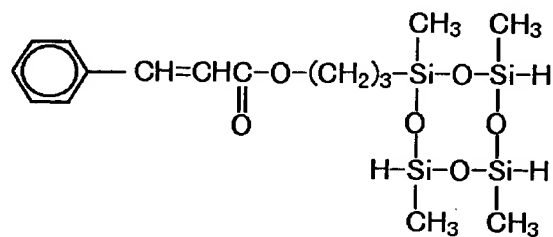
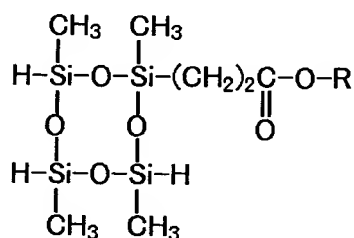
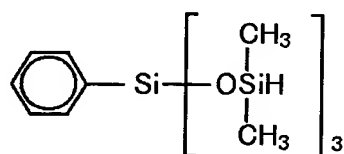
【化 5】



特2000-247413

【0094】

【化 6】

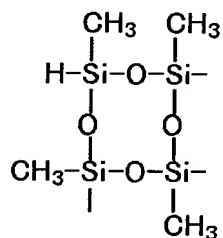
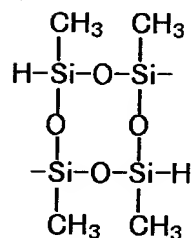
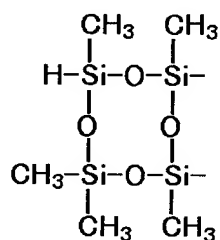
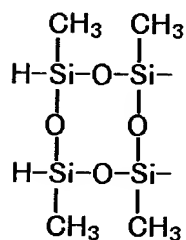
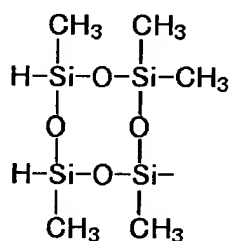
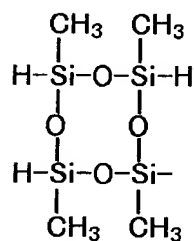


【0095】

なお、(ii)成分、(iii)成分の有機ケイ素化合物としては、分子中の部分構造として、例えば下記に示すような1～3価の環状メチルヒドロジェンシロキサン構造を有するものが好ましい。

【0096】

【化7】



【0097】

(D)成分の配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100部に対して0.1～20部の範囲で添加するのがよく、0.1部未満では求める自己接着性が劣るものとなり、20部を超えると得られるゴム組成物の物性に悪影響を及ぼす可能性がある。好ましくは0.2～15部である。

【0098】

次に、(E)成分の硬化剤について説明する。

本発明においては、上記成分を2本ロール、ハンバリーミキサー、ドウミキサー（ニーダー）などのゴム練機を用いて均一に混合し、必要に応じて常圧又は減

圧下で加熱処理を施すことにより導電性シリコンゴム組成物を得ることができ、この導電性シリコンゴム組成物に適宜な硬化剤を配合して硬化させることで、安定した高導電性を有するゴム状弾性体を与える。この場合、硬化方法としては、有機過酸化物による硬化方法と付加架橋剤と触媒による付加硬化方法が採用される。

【 0 0 9 9 】

有機過酸化物による硬化方法では、有機過酸化物系硬化剤が使用され、具体的にはベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、p-メチルベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチルビス(2, 5-tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルパーベンゾエート等の有機過酸化物が好適に用いられる。

【 0 1 0 0 】

これらの有機過酸化物は、単独で用いても2種類以上を併用してもよいが、これら有機過酸化物の添加量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100部に對し0.1~10部、特に0.2~5部が好ましい。添加量が少なすぎると架橋が不十分となる場合があり、多すぎても硬化速度の向上は望めない場合がある。

【 0 1 0 1 】

付加反応による硬化方法では、硬化剤として分子中に2個以上のSiH基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金金属系付加反応触媒からなる付加反応系硬化剤が使用される。この場合、オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、下記一般式(6)



(式中、 R^{10} は炭素数1~10の非置換又は置換の1価炭化水素基である。 g は0.7~2.1、 h は0.002~1、 $g+h$ は0.8~3の正数である。)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いることができる。

【 0 1 0 2 】

上記式(6)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンにおいて、 R^{10} は R^1 と同様であるが、脂肪族不飽和結合を有しないものであることが好ましく、特に

メチル基が好ましい。gは0.7～2.1、好ましくは1～2、hは0.002～1、好ましくは0.01～0.9で、かつg+hは0.8～3、好ましくは1.5～2.8を満足する正数である。

【0103】

上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、付加反応触媒の存在下において(A)成分に対する架橋剤として作用するものであり、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有するものであり、このSiH基は分子鎖末端或いは分子鎖途中のいずれに位置するものであっても、また両方に位置するものであってもよい。

【0104】

このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンポリシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンポリシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンポリシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンポリシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 単位とからなる共重合体等を挙げることができる。上記式(6)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、その分子構造が直鎖状であっても、分岐状、環状或いは三次元網状構造を有するものであってもよい。分子量に特に限定はないが、常温で液体であることが好ましく、その粘度は25℃において0.1～1,000センチポイズ、特に0.5～500センチポイズであることが望ましい。

【0105】

なお、上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、公知の方法によって製造することができる。

【0106】

上記オルガノハイドロジェンポリシロキサン配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100部に対して0.1~100部、好ましくは0.3~50部、特に0.5~20部であることが好ましい。配合量が少なすぎると架橋が不十分となる場合があり、多すぎても硬化速度の向上が望めない場合がある。

【0107】

特に、上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、分子中のケイ素原子に結合した水素原子(SiH)が(A)成分のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基に対してモル比で0.3~20モル/モル、好ましくは0.8~3モル/モルとなるように配合することが好ましい。

【0108】

また、付加反応触媒としては、白金黒、塩化第二白金、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート系の白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等を使用することができる。付加反応触媒の配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサンに対して白金、パラジウム又はロジウム金属として0.1~2,000ppm、特に1~500ppmの範囲が好ましい。

【0109】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物には、上記主成分以外に任意成分としてトリアリルイソシアネート、アルキルマレエート、エチニルシクロヘキサノール等のアセチレンアルコール類及びシラン、シロキサン変性物、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール及びそれらの混合物からなる群から選ばれる化合物などの1種又は2種以上の付加反応制御剤等を本発明の効果を妨げない範囲で添加することができる。

【0110】

また、本発明の導電性シリコーンゴム組成物には、上記した成分以外に、撥水性、シール滑り性を付与する目的で非反応性のシリコーンオイル、例えば直鎖状のジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、フェニルメチルポリシロキサン、水酸基含有オルガノポリシロキサンを添加することができ、また、目的に応じて各種の添加剤、例えば酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウム、酸化バナ

ジウム、酸化コバルト、酸化クロム、酸化マンガン等の金属酸化物等を添加することができ、また目的とする特性を損なわない限り、顔料、耐熱剤、難燃剤、可塑剤、反応制御剤等を添加してもよい。

【0111】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、上記した（A）～（E）成分とその他の任意成分とを常温で均一に混合することによって製造することができるが、必要に応じて（D）成分を除いた成分をプラネタリーミキサーやニーダー等で100～200℃の範囲で30分～4時間、特に2～4時間加熱処理し、その後（D）成分を混合して硬化成形することができる。成形方法は混合物の粘度により自由に選択でき、注入成形、圧縮成形、射出成形、トランスファー成形等のいずれの方法を採用してもよい。その硬化条件は、通常80～200℃にて3分～3時間程度の時間で硬化させることが好ましい。

【0112】

この場合、本発明の組成物を液状とする場合は射出成形が有効に採用され、この点から組成物の粘度を25℃において300～100,000ポイズ、特に1,000～5,000ポイズの液状とすることが好ましい。ミラブルタイプとする場合は圧縮成形が有効に採用される。

【0113】

本発明においては、ステンレススチール、スチール、アルミニウム、銅等の金属、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等の樹脂から選ばれる基材に、上記導電性シリコーンゴム組成物を硬化接着することにより、プライマーなしに上記基材と上記導電性シリコーンゴム組成物の硬化物とが直接一体に接合した物品、例えば各種電気製品の部品、電気の接点、シール材などを得ることができる。

【0114】

【発明の効果】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、体積抵抗が小さく、安定した抵抗値を示すことが可能で、優れたシリコーンゴムを与え、このシリコーンゴムは高導電用途に使用される電気製品の部品、電気の接点等に有用である。

【0115】

【実施例】

以下、合成例及び実施例、比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、部は重量部を示す。

【0116】

【合成例】 金属メッキシリカ粉末の合成

シリカのケイ素系化合物処理

シリカとして、球状シリカUS-10（三菱レーヨン（株）製；平均粒径10 μm ；比表面積0.4 m^2/g ）を用いた。PPHS（フェニルヒドロジェンポリシラン）5gをトルエン65gに溶解させ、この溶液をUS-10 100gに加え、1時間攪拌し、スラリーにした。ロータリーエバポレーターにて、80℃の温度、45mmHgの圧力でトルエンを65g留去させ、乾燥させたところ、PPHS処理球状シリカが得られた。このPPHS処理球状シリカは、最後にローラー、ジェットミル等により解砕された。

【0117】

パラジウムコロイド析出シリカの製造

PPHS処理球状シリカは疎水化され、水に投入すると水表面に浮くようになる。界面活性剤としてサーフィノール504（日信化学工業（株）製界面活性剤）の0.5%水溶液50gに、上で得られたPPHS処理球状シリカ100gを投入し、攪拌して水中に分散させた。パラジウム処理は、上記シリカー水分散体150gに対し、1%PdCl₂水溶液を70g（塩化パラジウムとして0.7g、パラジウムとして0.4g）添加して、30分攪拌後、濾過し、水洗した。これらの処理により、シリカ表面はパラジウムコロイドが付着した黒灰色に着色したパラジウムコロイド析出シリカが得られた。このシリカは濾過により単離し、水洗後、直ちにメッキ化を行った。

【0118】

パラジウムコロイド析出シリカのニッケルメッキ化

ニッケルメッキ用還元液として、イオン交換水で希釈した次亜リン酸ナトリウ

ム2.0M、酢酸ナトリウム1.0M、グリシン0.5Mの混合溶液100gを用いた。パラジウムコロイド析出シリカをKS-538（信越化学工業（株）製消泡剤）0.5gと共にニッケルメッキ還元液中に分散させた。激しく攪拌しながら液温を室温から65℃に上げた。イオン交換水で希釈した水酸化ナトリウム2.0Mを空気ガスにより同伴させながら滴下し、同時にイオン交換水で希釈した硫酸ニッケル1.0Mを窒素ガスにより同伴させながら、還元液中に滴下した。これにより、細かい発泡と共にシリカが黒色となり、シリカ表面全面に金属ニッケルが析出した。

【0119】

ニッケルメッキシリカの金メッキ化

金メッキ液として高純度化学研究所製金メッキ液K-24N100gを希釈せず用いた。全面に金属ニッケルが析出したシリカを金メッキ液中に分散させた。激しく攪拌しながら液温を室温から95℃に上げると、細かい発泡と共にシリカが金色となり、シリカ表面に金が析出した。

メッキ水底に沈殿したシリカは、濾過、水洗、乾燥（50℃で30分）の後、水素で置換された電気炉で300℃で1時間焼成した。実体顕微鏡観察により、シリカ全表面が金により覆われたシリカが得られていることがわかった。このシリカは、IPC分析により、パラジウム、ニッケル、金が検出された。

【0120】

シリカーケイ素系化合物-ニッケル-金構造を持つ導電性シリカの同定

金メッキシリカは、エポキシ樹脂（アラルダイトA/B）に混合後、硬化させ、その切片を電子顕微鏡にて観察したところ、シリカ部と複相メッキ部の2層構造が確認された。

また、この金メッキシリカを、オージェ電子分光分析により、表面をイオンエッチングしながら深さ方向に存在する構成元素を分析したところ、深さ方向に金層、ニッケル層、ケイ素系化合物層（炭素とケイ素含有層）、シリカ層の4層構造を形成していることが明らかとなった。顕微鏡により観察した外観は黄色、比重は3.5で、各層の厚みは、金層0.03μm、ニッケル層0.25μmであった。

【0121】

シリカーケイ素系化合物—ニッケル—金構造を持つ導電性シリカの特性

金メッキシリカの抵抗率は、4端子を持つ円筒状のセルに金メッキシリカを充填し、両末端の面積 0.2 cm^2 の端子から SMU-257 (ケースレ社製電流源) より $1 \sim 10 \text{ mA}$ の電流を流し、円筒の中央部に 0.2 cm 離して設置した端子から 2000 型 ケースレ社製 ナノボルトメーターで電圧降下を測定することで求めた。抵抗率は $2.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ であった。このシリカを乳鉢に入れ、1 分間すり潰し、熱処理 (200°C , 4 時間) 後の変化を調べたところ、外観、抵抗率の変化はなかった。

【0122】

【実施例 1】

(A) 成分として両末端がそれぞれトリビニルシロキシ基で封鎖された 25°C の粘度が $1,000 \text{ cps}$ のジメチルポリシロキサン (a) と両末端がそれぞれジメチルビニルシロキシ基で封鎖された 25°C の粘度が $1,000 \text{ cps}$ のジメチルポリシロキサン (b)、(B) 成分のシリカ微粉末として乾式シリカ (R-972、日本アエロジル社製、BET 比表面積 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 、(C) 成分の平均粒径 $8 \mu\text{m}$ の銀粉末を配合し、室温でプラネタリーミキサーにて 2 時間攪拌混合し、その後に (E) 成分としてジクミルパーオキサイドを加え、(D) 成分として下記式 (7) の化合物を加え、室温にて均一になるまで混合し、シリコーンゴム組成物を得た。この組成物を 165°C で 10 分間加熱硬化させ、 $80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ (厚み) のシリコーンゴムシートを得た。得られたシートの体積抵抗率、また各接着用基体との接着性を下記のように測定した。結果を表 1 に示す。

【0123】

【化 8】



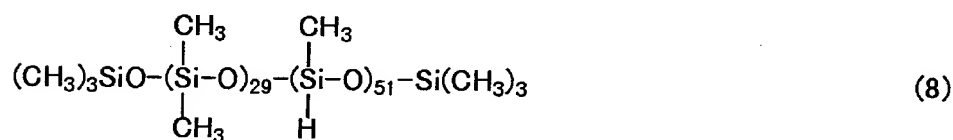
【0124】

【実施例 2】

(A) 成分として両末端がそれぞれジメチルビニルシロキシ基で封鎖された 25℃の粘度が 1,000 c p s のジメチルポリシロキサン (c)、実施例 1 に記載の (B)、(C) 成分を同様に配合し、2 時間攪拌混合し、その後に、(E) 成分として下記式 (8) で示されるジメチルハイドロジェンポリシロキサン、及び塩化白金酸の 1 % 2-エチルヘキサノール溶液、更に反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノールを加え、(D) 成分として上記式 (7) の化合物を加え、均一に混合し、シリコンゴム組成物を得た。この組成物を 165℃で 10 分間加熱硬化してそれぞれ 80 mm×80 mm×2 mm (厚み) のシリコンゴムシートを得た。得られたシートの体積抵抗率を測定した。また各接着用基体との接着性を下記のように測定した。結果を表 1 に示す。

【0125】

【化9】



【0126】

【実施例3】

実施例 1 に記載の (C) 成分を上記合成例 1 に示した金メッキシリカ粉末を使用した以外は、実施例 1 と同成分を室温にて均一になるまで混合し、シリコンゴム組成物を得た。この組成物を 165℃で 10 分間加熱硬化させた後、実施例 1 と同様のシートを得て、同様の測定をした。結果を表 1 に示す。

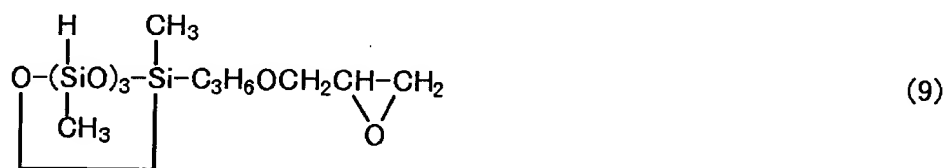
【0127】

【実施例4】

実施例 1 に記載の (D) 成分として、下記式 (9) のものを使用した以外は、実施例 1 と同成分を室温にて均一になるまで混合し、シリコンゴム組成物を得た。この組成物を 165℃で 10 分間加熱硬化して、実施例 1 と同様のシートを得て、同様の測定をした。結果を表 1 に示す。

【0128】

【化 10】



〔実施例 7〕

実施例 1 に記載の (C) 成分の導電性付与剤の基材のシリカを 1 次粒子が平均粒径 20 nm の酸化アルミニウム (O x i d e C、日本アエロジル社製商品名) に変更した以外は上記合成例と同様の手法によりニッケル-金構造を持つ金属メッキアルミナを得たものを使用した以外は、実施例 1 と同成分を室温にて均一になるまで混合し、シリコーンゴム組成物を得た。この組成物を 165℃ で 10 分間加熱硬化して、実施例 1 と同様のシートを得て、同様の測定をした。結果を表 1 に示す。

【0134】

〔実施例 8〕

実施例 1 に記載の (C) 成分の導電性付与剤の基材のシリカを 1 μ m の球状ポリメチルメタクリレート樹脂に変更した以外は上記合成例と同様の手法によりニッケル-金構造を持つ金属メッキアルミナを得たものを使用した以外は、実施例 1 と同成分を室温にて均一になるまで混合し、シリコーンゴム組成物を得た。この組成物を 165℃ で 10 分間加熱硬化して、実施例 1 と同様のシートを得て、同様の測定をした。結果を表 1 に示す。

【0135】

〔比較例 1〕

実施例 1 の (D) 成分を除いた以外は、表 1 に示す成分を使用し、シリコーンゴムシートを得て、同様の測定をした。結果を表 1 に示す。

【0136】

【表 1】

成分(重量部)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1
(A)	オルカ [®] ノボ [®] リシロキサ ン(a)	50		50	50	50		50	50	50
	オルカ [®] ノボ [®] リシロキサ ン(b)	50		50	50	50		50	50	50
	オルカ [®] ノボ [®] リシロキサ ン(c)		100				100			
(E)	有機過酸化物	0.6		0.6	0.6	0.6		0.6	0.6	0.6
	オルカ [®] ノボ [®] ロジ エンボ [®] リシロキサ ン		6				6			
	白金系触媒		0.2				0.2			
反応制御剤			0.1				0.1			
(B)	乾式シリカ (R-972)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(C)	銀粉末	400	400		400	400	400			400
	金属ノッキシリカ			200						
	金属ノッキアルミナ							300		
	金属ノッキ樹脂								250	
(D)	接着剤式(7)	8	8	8				8	8	
	接着剤式(9)				8					
	接着剤式(10)					8				
	接着剤式(11)						8			
体積抵抗率(Ω -cm)		3.3×10^{-5}	3.4×10^{-5}	2.2×10^{-5}	3.5×10^{-5}	3.4×10^{-5}	2.0×10^{-5}	3.5×10^{-5}	3.8×10^{-5}	3.3×10^{-5}
接着性	樹脂 PC	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	樹脂 PET	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	樹脂 PBT	○	○	○	○	○	○	○	○	×
接着性	金属 Fe	○	○	○	○	○	△	○	○	×
	金属 SUS	○	○	○	○~△	○~△	△	○	○	×

注：接着性は接着基材とシリコン組成物をプレスで一体成型し、硬化物を得た後に、180°ピール剥離することにより確認し、下記基準で評価した。

○：ゴム破壊100%

△：ゴム破壊と界面剥離混在

×：界面剥離

【0137】

表1の結果より、本発明のシリコンゴム組成物は、高導電性に優れかつプライマーなどを使用せずに一体成型による樹脂、金属等の基体と接着が可能であり、生産性が向上し、製造コストを低減できるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (A) 1 分子中に 2 個以上の脂肪族不飽和基を有するオルガノポリシロキサン 1 0 0 重量部、

(B) シリカ微粉末 0. 1 ~ 1 0 0 重量部、

(C) 金属粉末又は表面に金属メッキ層を有する導電粉体 3 0 ~ 7 0 0 重量部、

(D) 接着助剤 0. 1 ~ 2 0 重量部、

(E) 上記 (A) 成分の硬化剤 上記 (A) 成分を硬化させ得る量
を含有することを特徴とする接着性に優れた導電性シリコーンゴム組成物。

【効果】 本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、体積抵抗が小さく、安定した抵抗値を示すことが可能で、優れたシリコーンゴムを与え、このシリコーンゴムは高導電用途に使用される電気製品の部品、電気の接点等に有用である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名	信越化学工業株式会社